

⑤

Int. Cl. 2:

C 09 D 5/40

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 3/80

C 08 L 25/12

C 09 D 5/42

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 21 012 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 21 012

⑫

Aktenzeichen:

P 28 21 012.0-43

⑬

Anmeldetag:

12. 5. 78

⑭

Offenlegungstag:

16. 11. 78

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

13. 5. 77 Japan 55043-77

7. 2. 78 Japan 12601-78

⑤④

Bezeichnung:

Pulver-Beschichtungszusammensetzung

⑦①

Anmelder:

Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo (Japan)

⑦④

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

⑦⑦

Erfinder:

Murase, Heihachi, Hiratsuka, Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 21 012 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von Mehrfach-Schichten-Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Bestandteile umfaßt:
 - 1) wenigstens ein feinteiliges, hitzehärtbares Additions-mischpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von etwa $35 - 75^{\circ}\text{C}$, welches als Komonomere a) ein Härte verleihendes Monomeres und b) ein Weichheit verleihendes Monomeres enthält, wobei -bezogen auf das Mischpolymer - (in Gew.-%): $a + b \leq 60$, $b \leq a$ und $b \leq 20$ ist, und
 - 2) wenigstens ein feinteiliges hitzehärtbares harzartiges Material, welches mit dem Mischpolymer unverträglich oder nur wenig verträglich ist, eine wesentlich größere Oberflächenspannung als das Mischpolymer aufweist, wenn es bei der gleichen Temperatur geschmolzen wird, und sich in dem Schicht-Parameter wesentlich von dem Mischpolymer unterscheidet.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich a und b zueinander wie folgt verhalten:
 $10 \leq a + b \leq 50$, $b \leq a$ und $b \leq 20$.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Härte verleihende Monomere ein Monomeres ist, welches eine Glasübergangstemperatur von mehr als etwa 80°C hat, wenn es allein polymerisiert wird.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Härte verleihende Monomere aus der Gruppe:
Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methacrylsäure, Acrylsäure, Indol, Isobornylacrylat, 2-Chlorstyrol, 2-Methylstyrol, tert.-Butylvinyläther, Vinylchlorid und Acrylamid gewählt ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Weichheit verleihende Monomere ein Monomeres ist, welches eine Glasübergangstemperatur bis zu etwa 10°C hat, wenn es allein polymerisiert wird.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das die Weichheit verleihende Monomere aus der Gruppe: 2-Äthylhexylacrylat, Methylacrylat, Äthylacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Isobutylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, Laurylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, p-Nonylstyrol, n-Butylvinyläther, Vinylfluorid und Isopropylacrylat gewählt ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymere außerdem noch ein Monomeres umfaßt, welches, wenn es einzeln polymerisiert wird, eine Glasübergangstemperatur aufweist, die außerhalb der Bereiche der Glasübergangstemperatur des Härte verleihenden Monomeren und des Weichheit verleihenden Monomeren liegt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Monomere aus der Gruppe: 2-Hydroxyäthylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Hexadecylacrylat und p-Octadecylstyrol gewählt ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymer eine Glasübergangstemperatur von etwa 55 - 65°C hat.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Affinitätsparameter zwischen dem Mischpolymer und dem harzartigen Material eine positive Zahl, Null oder eine negative Zahl von weniger als etwa 0,1 ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Affinitätsparameter $P = 0 \leq P \leq 0,5$ oder $P > 0,5$ ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenspannung des harzartigen Materials wenigstens um 1,0 Dyn/cm höher ist als die Oberflächenspannung des Mischpolymers.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Schicht-Parameters des harzartigen Materials zu demjenigen des Mischpolymers wenigstens etwa 1,3, vorzugsweise wenigstens etwa 1,5, beträgt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß das hitzehärtbare Harzmaterial wenigstens ein Material aus der Gruppe: Epoxyharz , Acrylharz und Polyester ist.
15. Verfahren zur Herstellung von Mehrfachschichten-Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1 - 14 aufgebracht wird.

2821012

5

PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GUDEL

TELEFON: (089) 335024
335025

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

KPG-534-053-HO-HK

KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED
365, Kanzaki, Amagasaki-shi,
Hyogo-ken, Japan

Pulver-Beschichtungszusammensetzung.

809846/1018

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Pulverbeschichtungszusammensetzungen zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen, insbesondere zur Bildung eines Überzugsfilms (im folgenden "Schichtenüberzug" genannt), der mehrere Schichten aus verschiedenen Harzen umfaßt, die in einem einzigen Beschichtungsvorgang aufgetragen worden sind.

Das Beschichten von Metall und ähnlichen geeigneten Substraten mit Pulverbeschichtungszusammensetzungen ist bekannt. Es ist ebenfalls bekannt, daß eine einzige Schicht mit einer Dicke von mehreren 1/100 Mikron unter Verwendung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gebildet werden kann. Solche Pulverbeschichtungszusammensetzungen sind insbesondere in den letzten Jahren häufig verwendet worden, da sie frei von Lösungsmitteln sind, dicke Überzüge bilden können und umweltfreundlich und wirtschaftlich im Verbrauch von Grundstoffen sind.

Wenn Metall, Holz, Kunststoffe oder andere Substrate zu Verschönerungs- oder Schutzzwecken mit üblichen Beschichtungszusammensetzungen, einschließlich Pulverbeschichtungszusammensetzungen, beschichtet werden, werden vorzugsweise wenigstens zwei Beschichtungszusammensetzungen mit unterschiedlichen Eigenschaften in mehreren Schichten (und nicht eine einzige Zusammensetzung) wiederholt bis zur Erreichung der gewünschten Dicke aufgetragen. Im ersteren Fall kann die Grundschicht aus einer Zusammensetzung mit hoher Haftfähigkeit auf dem entsprechenden Substrat und mit anderen erwünschten Eigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit, gebildet werden, während die oberste Schicht, die der Atmosphäre ausgesetzt ist, aus einer anderen Zusammensetzung gebildet werden kann, die beispielsweise die gewünschten Farb-, Glanz-, Abriebfestigkeits-, fotochemischen Beständigkeits-, Chemikalienundurchlässigkeits-, chemische und physikalische Beständigkeits- und andere Eigenschaften besitzt.

Wenn Schichtenüberzüge mit flüssigen Beschichtungszusammensetzungen gebildet werden, muß für jede Schicht wenigstens eine Zusammensetzung verwendet werden, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, da es unmöglich ist, bei Verwendung von einer einzigen flüssigen Zusammensetzung mehrere Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten. Im Fall von Pulverbeschichtungszusammensetzungen ist es ebenfalls gewöhnlich unmöglich, einen Schichtenüberzug aus einer einzigen Zusammensetzung zu bilden. In neuerer Zeit ist jedoch ein Verfahren entwickelt worden, bei welchem ein korrosionsbeständiger Schichtenüberzug mit einem einzigen Auftragen elektrostatisch gebildet wird, wobei eine Mischung von wenigstens zwei pulverförmigen Harzen mit unterschiedlicher elektrischer Aufladbarkeit verwendet wird. Bei diesem Verfahren muß das spezifische Gewicht und die Teilchengröße jeder Harzkomponente sowie deren Aufladbarkeit berücksichtigt werden, während die Bildung des Überzugs auch noch von den Eigenschaften des Farbpigments und anderer mit den Harzen verwendeter Zusatzmittel beeinflusst wird. Diese Faktoren machen es außerordentlich schwierig, den gewünschten Schichtenüberzug zu erhalten, und das Verfahren bedarf noch der Verbesserung, bevor es im großen Umfang angewendet werden kann.

In der deutschen Offenlegungsschrift 2 302 941 wird ein Verfahren zur Bildung von Mehrfachschichten-Überzügen beschrieben. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Mehrfachschichten-Überzüge umfassen eine obere Schicht aus einem thermoplastischen Harz und eine untere Schicht aus einem hitzehärtbaren Harz, und sie besitzen nur eine geringe Wetterbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, chemische Beständigkeit und Haftfähigkeit. Außerdem ist die entsprechende Überzugszusammensetzung nur schlecht lagerfähig und daher praktisch sehr vorteilhaft.

Es sind auch noch Pulverbeschichtungszusammensetzungen eines anderen Typs zur Bildung von Schichtenüberzügen entwickelt worden, welche nicht die unterschiedliche Aufladbarkeit der Harzkomponenten zuhilfe nehmen (siehe japanische Patentanmeldung

809846/1018

ORIGINAL INSPECTED

Nr. 122 137/1976). Diese Zusammensetzungen umfassen wenigstens zwei pulverförmige Harze mit einer nur geringen oder gar keiner Verträglichkeit untereinander und mit Unterschieden in der Oberflächenspannung und bei den Parameter für die Bildung von Mehrfachschicht-Überzügen (im folgenden "Schicht-Parameter" genannt). Der Schicht-Parameter eines Harzes ist ein Wert, dessen Berechnung im folgenden näher beschrieben wird. Wenn eine solche Pulverbeschichtungszusammensetzung elektrostatisch gleichmäßig auf ein Substrat aufgetragen und geschmolzen wird, wandert eines der Harze rasch an die Oberfläche, die der Atmosphäre ausgesetzt ist, während ein anderes Harz in eine untere Schicht wandert, die mit der zu beschichtenden Oberfläche Kontakt hat, so daß mit einem einzigen Auftragen ein Schichtenüberzug gebildet wird. Die Pulverbeschichtungszusammensetzungen dieses Typs beruhen also auf dem Konzept, daß Schichtenüberzüge gebildet werden können, wenn die Faktoren, welche die Bildung solcher Schichtenüberzüge beeinflussen, d.h. die Verträglichkeit, Oberflächenspannung und Schicht-Parameter, in geeigneter Weise aufeinander abgestimmt werden. Die Pulverbeschichtungszusammensetzungen dieses Typs haben jedoch eine schlechte Lagerbeständigkeit und schlechte physikalische Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf den Erichsen-Wert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung, welche es ermöglicht, mit einem einzigen Auftragen ohne Zuhilfenahme der Unterschiede in der Aufladbarkeit* der einzelnen Harzkomponenten einen Mehrfachschichtenüberzug zu bilden, und welche eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit und ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich des Erichsen-Wertes, aufweist.

* = "chargeability"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Pulverbeschichtungszusammensetzung/^{insbesondere} zur Bildung von Mehrfachschicht-Überzügen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie die folgenden Bestandteile umfaßt:

- 1) wenigstens ein feinteiliges, hitzehärtbares Additions-mischpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von etwa $35 - 75^{\circ}\text{C}$, welches als Komonomere a) ein Härte verleihendes Monomeres und b) ein Weichheit verleihendes Monomeres enthält, wobei - bezogen auf das Mischpolymer - (in Gew.-%): $a + b \leq 60$, $b \leq a$ und $b \leq 20$ ist, und
- 2) wenigstens ein feinteiliges hitzehärtbares harzartiges Material, welches mit dem Mischpolymer unverträglich oder nur wenig verträglich ist, eine wesentlich größere Oberflächenspannung als das Mischpolymer aufweist, wenn es bei der gleichen Temperatur geschmolzen wird, und sich in dem Schicht-Parameter wesentlich von dem Mischpolymer unterscheidet.

Die erfindungsgemäße Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Schichten-Überzügen umfaßt eine Mischung von wenigstens zwei harzartigen Materialien, wovon das eine die Oberflächenschicht des mehrere Schichten aufweisenden Schichten-Überzugs bildet. Dieses harzartige Material (im folgenden "Harzmaterial A" genannt) umfaßt im wesentlichen ein hitzehärtbares Additions-mischpolymer, welches als Komonomere Härte verleihendes Monomeres sowie Weichheit verleihendes Monomeres enthält. Um zu erreichen, daß die Pulverzusammensetzung einen Überzug bildet, der aus mehreren getrennten Schichten zusammengesetzt ist, wenn die Zusammensetzung auf das Substrat aufgetragen und geschmolzen wird, und um außerdem zu erreichen, daß die Zusammensetzung eine ausreichende Lagerbeständigkeit aufweist, sollte das hitzehärtbare Additions-mischpolymer, welches die wesentliche Komponente des Harzmaterials A darstellt, Haftfähigkeit und Fließbarkeit besitzen, welche in einem geeigneten Verhältnis zueinander stehen. Anders ausgedrückt: das Mischpolymer sollte mittlere Eigen-

schaften zwischen der Härte und der Weichheit seiner verschiedenen Komponenten haben. Außerdem sollte das Mischpolymer so zusammengesetzt sein, daß man beim Zusammengeben der einzelnen Monomeren ein Mischpolymer mit einer Glasübergangstemperatur innerhalb des gewünschten Bereichs erhält. Bei dem Härte verleihenden Monomeren handelt es sich um ein Monomeres, welches eine relativ hohe Glasübergangstemperatur von gewöhnlich über etwa 80°C hat, wenn es alleine homopolymerisiert wird. Im folgenden sind einige Beispiele geeigneter Monomere mit der entsprechenden Glasübergangstemperatur des jeweiligen Homopolymers aufgeführt, ohne daß die vorliegende Erfindung jedoch auf diese Monomere beschränkt sein soll.

<u>Härte verleihendes Monomeres</u>	<u>Glasübergangs- temperatur (°C)</u>
Styrol	100
Methylmethacrylat	105
Acrylnitril	105
Methacrylnitril	120
Methacrylsäure	144
Acrylsäure	86
Indol	85
Isobornylacrylat	94
2-Chlorstyrol	119
2-Methylstyrol	136
tert.-Butylvinyläther	88
Vinylchlorid	81
Acrylamid	153

Bei dem Weichheit verleihenden Monomeren handelt es sich um ein Monomeres, welches ein Homopolymer mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur von gewöhnlich weniger als etwa 10°C ergibt, wenn es alleine polymerisiert wird. Beispiele für entsprechende Monomere sind im folgenden aufgeführt; die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Monomeren beschränkt.

<u>Weichheit verleihende Monomere</u>	<u>Glasübergangs- temperatur(°C)</u>
2-Äthylhexylacrylat	-50
Methylacrylat	6
Äthylacrylat	-24
2-Äthylhexylmethacrylat	-10
Isobutylacrylat	-24
n-Butylacrylat	-56
2-Hydroxyäthylacrylat	-60
2-Hydroxypropylacrylat	-60
Laurylmethacrylat	-27
tert.-Butylacrylat	-22
p-Nonylstyrol	-53
n-Butylvinyläther	-52
Vinylfluorid	-20
Isopropylacrylat	- 3

Monomere (im folgenden "drittes Monomeres" genannt), welche als Komonomerbestandteil für das Additionsmischpolymer geeignet sind, bei welchen es sich jedoch nicht um die genannten Härte verleihenden oder Weichheit verleihenden Monomeren handelt, sind solche Monomere, die eine Glasübergangstemperatur außerhalb der Bereiche der genannten Monomeren haben, wenn sie homopolymerisiert werden. Beispiele für solche Monomere sind: 2-Hydroxyäthylmethacrylat (Glasübergangstemperaturen/ ^{jeweils} als Homopolymerisat = 55°C), Isobutylmethacrylat (53°C), Äthylmethacrylat (65°C), Glycidylmethacrylat (46°C), n-Butylmethacrylat (20°C), 2-Hydroxypropylmethacrylat (26°C), Cyclohexylacrylat (16°C), Hexadecylacrylat (35°C) und p-Octadecylstyrol (32°C). Als "dritte Monomere" sind also Acrylate, Methacrylate, aromatische Vinylverbindungen und ähnliche polymerisierbare äthylenisch ungesättigte Verbindungen geeignet. Diese Monomeren werden einzeln oder gemischt verwendet.

Erfindungsgemäß werden das Härte verleihende Monomere und das Weichheit verleihende Monomere in einem bestimmten Verhältnis verwendet, um die Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu gewährleisten und um Überzüge mit den jeweils gewünschten allgemeinen Eigenschaften zu erhalten. Wenn das hitzehärtbare Additions-mischpolymer a Gew.-% des Härte verleihenden Monomeren und b Gew.-% des Weichheit verleihenden Monomeren, bezogen auf das Mischpolymer, umfaßt, wobei $a + b \leq 60$, $b \leq a$ und $b \leq 20$ ist, und das Mischpolymer außerdem eine Glasübergangstemperatur (T_g) zwischen etwa 35 und 75°C aufweist, können ideale Pulverbeschichtungszusammensetzungen mit hervorragender Lagerbeständigkeit und hervorragenden physikalischen Eigenschaften zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen hergestellt werden.

Die drei oben genannten Bedingungen, nämlich $a + b \leq 60$, $b \leq a$ und $b \leq 20$, (wobei $10 \leq a + b \leq 50$, bevorzugt ist) sollten alle gleichzeitig erfüllt sein; sonst besitzt die erhaltene Pulverzusammensetzung keine ausreichende Lagerbeständigkeit und nur einen ungenügenden Wert im Erichsen-Test, obwohl das hitzehärtbare Additions-mischpolymer eine Glasübergangstemperatur in dem oben angegebenen Bereich haben kann.

Erfindungsgemäß sollte das hitzehärtbare Additions-mischpolymer eine Glasübergangstemperatur von etwa 35 - 75°C, vorzugsweise von etwa 55 - 65°C, haben. Wenn diese Temperatur unter 35°C liegt, erhält man eine verringerte Lagerbeständigkeit, selbst wenn die Monomerbestandteile den oben genannten drei Bedingungen entsprechen. Falls die Glasübergangstemperatur jedoch höher als 75°C ist, besitzt die erhaltene Zusammensetzung beim Schmelzen eine geringere Fließbarkeit, was zu Schwierigkeiten bei der Bildung von Mehrschichten-Überzügen führen oder zur Folge haben kann, daß der erhaltene Überzug weniger biegsam und damit anfälliger für eine Beschädigung ist, was von der Art des beschichteten Substrats abhängt.

Der hier verwendete Begriff "Glasübergangstemperatur T_g " bezieht sich auf einen harmonischen, mittleren Wert, der nach dem üblichen Verfahren berechnet worden ist. Angenommen, die Glasübergangstemperatur des Mischpolymers ist T_g °K (absolute Temperatur), und die einzelnen Komonomeren haben nach dem Homopolymerisieren Glasübergangstemperaturen von T_1 °K, T_2 °K bzw. T_n °K und sind in dem Mischpolymer in den folgenden Verhältnissen (Gew.-%): a_1, a_2, \dots, A_n , ($a_1 + a_2 + \dots + a_n = 100$) enthalten, dann errechnet sich die Glasübergangstemperatur T_g wie folgt:

$$100/T_g = a_1/T_1 + a_2/T_2 + \dots + a_n/T_n.$$

Um die Bildung eines Mehrschichten-Überzugs zu erreichen, ist es erforderlich, daß die Komponente, welche die oberste Schicht bildet, sich von den übrigen Komponenten der Zusammensetzung trennt und beim Vernetzen ihre Fließbarkeit verliert, wenn die Zusammensetzung erhitzt wird. Deshalb sollte das Harzmaterial A, welches die oberste Schicht bildet, hitzehärtbare Eigenschaften besitzen und im wesentlichen aus einem Additionsmischpolymer bestehen, welches durch Mischpolymerisieren von Monomeren mit einer vernetzbaren funktionellen Gruppe hergestellt worden ist. Beispiele für vernetzbare funktionelle Gruppen, welche in den Mischpolymeren anwesend sein können, sind -OH, $\text{CH}-\text{CH}_2$, -NH₂, -COOH, -CO-O-CO-, -NHCH₂OR, worin R = Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen ist, usw. Eine solche funktionelle Gruppe kann in dem Härte verleihenden Monomeren, dem Weichheit verleihenden Monomeren oder dem dritten Monomeren enthalten sein. Beispiele für spezielle Monomere sind: 2-Hydroxyäthylacrylat oder -methacrylat, Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, Glycidylacrylat oder -methacrylat, Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Methylolacrylamid, N-Butoxymethylacrylamid usw.

Solche vernetzbaren Monomeren mit einer funktionellen Gruppe werden als Komonomeres für das hitzehärtbare Additionspolymer verwendet, und zwar gewöhnlich in einer Menge von etwa 1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 - 25 Gew.-%, bezogen auf das Misch-

polymer. Wenn diese Monomeren in einer Menge von weniger als etwa 1 Gew.-% verwendet werden, sind sie nicht in der Lage, eine voll entwickelte vernetzte Molekularstruktur zu erzeugen, so daß möglicherweise die Lösungsmittelbeständigkeit und die Härte der gebildeten Mehrschichten-Überzüge zu wünschen übrig lassen. Wenn mehr als etwa 30 Gew.-% dieser Monomeren verwendet werden, erhält man eine übermäßig stark entwickelte vernetzte Molekularstruktur, was dazu führt, daß die Überzüge eine verminderte Festigkeit aufweisen oder daß die Überzüge infolge der hydrophilen Eigenschaften der Monomeren weniger wasserbeständig sind.

Gegebenenfalls können auch noch Zusatzmittel, wie Vernetzungsmittel, Reaktionsbeschleuniger, Weichmacher und Pigmente, in geschmolzenem Zustand das Additions-mischpolymer beigemischt oder in dem Mischpolymer dispergiert werden.

Das Vernetzungsmittel wird gemäß den üblichen Pulverbeschichtungsverfahren ausgewählt, wobei die Wahl des Vernetzungsmittels von dem Typ der vernetzbaren funktionellen Gruppe in dem Additions-mischpolymer abhängt. Die oben genannte Mischung oder Dispersion wird auch ^{vorteilhaft} gemäß den üblichen Pulverbeschichtungsverfahren pulverisiert, und zwar auf eine Teilchengröße bis zu etwa 300 Mikron, vorzugsweise bis etwa 100 Mikron.

Die erfindungsgemäße Pulverbeschichtungszusammensetzung umfaßt außer dem Harzmaterial A, welches die oberste Schicht bildet, ein oder mehrere feinteilige(s) hitzehärtbare(s) Harzmaterial(ien) zur Bildung einer unteren Schicht oder zur Bildung einer Unter- und einer Zwischenschicht. Beispiele für solche Harzmaterialien sind: Epoxyharz, Acrylharz und Polyester. Es ist erforderlich, daß wenigstens eines dieser Harzmaterialien mit dem Harzmaterial A unverträglich oder nur in geringem Umfang verträglich ist, daß es eine wesentlich größere Oberflächenspannung als Harzmaterial A aufweist, wenn es bei der gleichen Temperatur geschmolzen wird, und daß es sich hinsichtlich des Schicht-Parameters von Harzmaterial A wesentlich unterscheidet.

Vorzugsweise weisen die Harzmaterialien die geringstmögliche Verträglichkeit mit Harzmaterial A auf, um die Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu gewährleisten. Der Grad der Verträglichkeit kann als numerischer Wert des Affinitätsparameters bestimmt werden, welcher gewöhnlich nach dem folgenden Verfahren gemessen wird:

Um den Affinitätsparameter für die Kombination von zwei Harzen zu bestimmen, wird das eine Harz in einer Mischung aus Toluol und Methylisobutylketon (gleiches Volumen) gelöst, um eine Lösung zu erhalten, welche 33 Gew.-% des Harzes enthält. Mit dem anderen Harz wird eine entsprechende Lösung zubereitet. Dann werden die zwei Lösungen bei 25°C in gleichen Gewichtsmengen miteinander gemischt und gründlich gerührt, um eine gleichmäßige Mischung zu erhalten. Die gemischte Harzlösung wird in einer Dicke von 5 cm mit dem bloßen Auge in natürlichem Tageslicht beobachtet. Falls gefunden wird, daß sie vollkommen durchsichtig ist, ist der entsprechende Affinitätsparameter = 0 oder negativ; wenn sie dagegen trüb ist, ist der Parameter positiv. Falls der Parameter positiv ist, wird zur Bestimmung des numerischen Wertes der Mischung Äthylenglykolmonomethylätheracetat tropfenweise unter Rühren zugegeben, bis die durch das gut lösende Mittel hervorgerufene Trübung verschwindet. Wenn der Parameter = 0 oder negativ ist, wird der Mischung tropfenweise n-Hexan zugegeben, bis die Mischung infolge der durch die Zugabe des schlecht lösenden Mittels hervorgerufenen Entstabilisierung des gelösten Stoffs trüb wird. Der Affinitätsparameter-Wert |P| wird nach der folgenden Gleichung errechnet:

$$|P| = \frac{\Delta D}{A + B + C + \Delta D} \times K$$

worin

A und B die Gewichte (g) der zwei Harze in der Lösungsmittelmischung, sind;

C das Gewicht (g) des Lösungsmittels in der Mischung vor Zugabe des gut bzw. schlecht lösenden Mittels ist;

ΔD das Gewicht (g) des gut bzw. schlecht lösenden Mittels ist, das zugegeben wird;

809846/1018

K der Modifikationsfaktor ist, welcher = 1 ist, wenn P negativ ist, oder welcher = 100/45 ist, wenn P positiv ist.

Wenn der in der Gleichung erhaltene Affinitätsparameter = 0 oder negativ ist, besitzen die zwei Harze eine Affinität füreinander, während sie bei einem positiven Parameter keine Affinität besitzen. Werte des Affinitätsparameters von weniger als 0,1 werden als 0 angesehen.

Um Mehrschichten-Überzüge zu erhalten, ist es wesentlich, daß der Affinitätsparameter positiv, 0 oder eine negative Zahl von weniger als 0,1 ist. Falls $-0,1 < P \leq 0,5$ ist, werden die zwei Harze als gering verträglich miteinander eingestuft, und falls $P > 0,5$ ist, werden die Harze als unverträglich miteinander betrachtet.

Die zwei Harze, die zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen kombiniert werden, sollten einen Affinitätsparameter innerhalb des oben genannten Bereichs haben, der im Zustand einer Lösungsmittelmischung bestimmt wird. Die Harze sollten die Unverträglichkeit oder geringe Verträglichkeit auch nach Entfernung des Lösungsmittels beibehalten. Dies kann bei Verwendung der Mischung, welche für die optische Bestimmung des Affinitätsparameters zubereitet worden ist, bestimmt werden, indem diese Mischung in einer solchen Dicke auf eine durchsichtige Folie aufgetragen wird, daß sie darauf einen trockenen Film von etwa 50 Mikron Dicke bildet, das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang verdampft wird und der erhaltene trockene Film betrachtet wird, wobei Licht hindurchgeht oder diffus reflektiert wird. Bei dieser Betrachtung muß gefunden werden, daß der Film trüb ist oder die Harze voneinander getrennt sind.

Falls wenigstens eines der Harze in der Lösungsmittelmischung unlöslich ist, ist die Messung des Affinitätsparameters nach dem obigen Verfahren unmöglich; es kann jedoch auch noch nach

einem anderen Verfahren bestimmt werden, ob der Parameter positiv oder negativ ist. Im Fall eines unlöslichen Harzes, wie Polyäthylen oder Polyamid, werden die Ränder von formgepreßten Harzfolien mit einer Dicke von 400 - 500 Mikron auf einer Glasoberfläche miteinander in Kontakt gebracht und auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher beide Harze vollständig schmelzen, und werden etwa 30 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Falls der Affinitätsparameter zwischen den Harzen positiv ist, bleiben beide Harze getrennt und bilden Grenzoberflächen oder -schichten. Falls der Affinitätsparameter negativ ist, variiert die Zusammensetzung der Harze kontinuierlich durch eine wechselseitige Diffusionswirkung, und es wird keine erkennbare Grenzoberfläche gebildet.

Die Harzmaterialien, welche die untere und die mittlere Schicht bilden, sollten eine wesentlich größere Oberflächenspannung aufweisen als Harzmaterial A, wenn sie bei der gleichen Temperatur im geschmolzenen Zustand verglichen werden. Der Unterschied in der Oberflächenspannung sollte so groß wie möglich sein und beträgt gewöhnlich wenigstens etwa 1,0 Dyn/cm, vorzugsweise wenigstens etwa 2,0 Dyn/cm. In diesem Fall ist es möglich, ohne Schwierigkeiten Mehrschichten-Überzüge zu erhalten. Falls der Unterschied weniger als etwa 1,0 Dyn/cm beträgt, ist eine vollständige Trennung der Harzkomponenten nicht zu erwarten, insbesondere in der Oberflächenschicht, und die Bildung von Mehrschichten-Überzügen wird unregelmäßig.

Um genau zu sein, sollte die Oberflächenspannung jeder Harzkomponente der Pulverbeschichtungszusammensetzung bei einer Temperatur unmittelbar oberhalb der höchsten Schmelztemperatur der Harzkomponenten gemessen werden, nämlich bei der Temperatur, bei welcher die auf das Substrat aufgetragene Zusammensetzung geschmolzen wird, um einen Überzug zu bilden. In der Praxis scheint es jedoch auszureichen, wenn der Vergleich der Oberflächenspannung bei einer Temperatur von etwa 180 - 200°C, unabhängig von den jeweiligen Harzmaterialien, durchgeführt wird.

Das Verfahren zum Messen der Oberflächenspannung σ_L (Dyn/cm) eines Harzmaterials ist nicht entscheidend.

weise kann die Oberflächenspannung durch die folgende Gleichung von Neumann und Sell aus dem Kontaktwinkel θ zwischen dem Harzmaterial und einer Teflon-Platte (Handelsname für Tetrafluoräthylenharz) errechnet werden:

$$\cos \theta = \frac{(0.015 \sigma_s - 2) \sqrt{\sigma_s \sigma_L} + \sigma_L}{\sigma_L (0.015 \sqrt{\sigma_s \sigma_L} - 1)}$$

worin σ_s die Oberflächenspannung (Dyn/cm) der Teflon-Platte ist. Erfindungsgemäß werden annähernde Werte durch eine graphische Lösung erhalten, wobei σ_s mit 18,6 Dyn/cm angenommen wird.

Was das Verfahren zum Messen des Kontaktwinkels des geschmolzenen Harzmaterials im Verhältnis zu der Teflon-Platte bei einer bestimmten Temperatur, z.B. 180 oder 200°C, betrifft, so kann dafür jedes Verfahren angewandt werden, sofern es zum Bestimmen von fortschreitenden Kontaktwinkeln geeignet ist.

Beispielsweise kann ein halbkugelförmiges Harz von 2 mm Durchmesser, das getestet werden soll, mit der Rundung nach unten auf eine Teflon-Oberfläche gegeben werden. Das Ganze wird dann bei einer vorbestimmten Temperatur in einen thermostatischen Raum gegeben, um das halbkugelförmige Harz zu verschmelzen.. Wenn das verschmolzene Harz Gleichgewichtsbedingungen erreicht hat, wird es mit einem Vergrößerungsprojektor oder einem Teleskop betrachtet, um den Kontaktwinkel zu messen.

Falls die Schmelztemperatur des zu testenden Harzmaterials zu hoch ist und die Oberflächenspannung nicht direkt von dem Wert des Kontaktwinkels zu Teflon bei einer vorbestimmten Temperatur berechnet werden kann, wird der Kontaktwinkel des Harzmaterials mit Wasser bei 20°C gemessen, um die Oberflächenspannung des Materials bei 20°C zu erhalten. Es wird also der Kontaktwinkel des Materials bei einer Temperatur, die etwas unter dem Schmelzpunkt liegt, und nicht bei der vorbestimmten Temperatur gemessen und die Oberflächenspannung wird aus diesem Wert errechnet.

Die Oberflächenspannung bei der bestimmten Temperatur wird dann durch Interpolieren aus den obigen Ergebnissen erhalten.

Um zu erreichen, daß die erfindungsgemäße Pulverbeschichtungszusammensetzung einen Mehrschichten-Überzug bildet, der aus Schichten besteht, die beim Schmelzen vollständig voneinander getrennt werden, muß das Harzmaterial, welches die unterste Schicht bildet, stark von dem Substrat angezogen werden. Eine solche selektive Anziehung von geschmolzenem Harzmaterial durch das Substrat wird von einer Kombination verschiedener Faktoren, wie Oberflächenspannung, Viskosität und spezifisches Gewicht des Materials sowie der Temperatur, bei welcher das Material geschmolzen wird, bestimmt. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, daß der Anziehungsgrad für ein geschmolzenes Harzmaterial durch eine polare Oberfläche aus Metall, Glas, Keramik oder dergleichen quantitativ als "Schicht-Parameter" ausgedrückt werden kann, und daß die Schwierigkeit oder Leichtigkeit, mit welcher ein Mehrschichten-Überzug gebildet werden kann, am einfachsten an dem Verhältnis zwischen den Schicht-Parametern der einzelnen Harze des Überzugs zu erkennen ist.

Der Schicht-Parameter eines Harzes ist ein Wert, welcher aufgrund der Messung berechnet wird, bis zu welcher Höhe das Harz in geschmolzenem Zustand in einem Glasröhrchen von einem bestimmten Durchmesser innerhalb einer festgelegten Zeit steigt. Der Parameter drückt in Zahlen die Kombination der Faktoren aus, welche die Bildung von Mehrschichten-Überzügen beeinflussen und welche Oberflächenspannung, Schmelzviskosität und spezifisches Gewicht des Harzes sowie die Temperatur, bei welcher das Harz geschmolzen wird, umfassen. Der Parameter wird nach dem folgenden Verfahren bestimmt:

Eine vorbestimmte Menge von 0,15 g des zu untersuchenden festen Harzes wird in ein zylindrisches Gefäß aus hitzefestem Glas mit einem inneren Durchmesser von 12 cm gegeben. Ein dünnes Rohr (äußerer Durchmesser: 4,0 mm, innerer Durchmesser: 2,5 mm) aus hitzefestem Glas mit einer gereinigten inneren Oberfläche wird vertikal und koaxial in das zylindrische Gefäß gegeben, so daß es frei durch sein eigenes Gewicht sinkt. Die untere Fläche dieses dünnen Rohrs ist rechtwinklig zur Achse des Rohrs geschliffen, und es sind Einschnitte an der unteren Fläche angebracht, um zu ermöglichen, daß das geschmolzene Harz hindurchgeht. Dieses Meßsystem wird in einen thermostatischen Raum mit einer vorbestimmten Temperatur gegeben, worin der Boden des zylindrischen Gefäßes in horizontaler Lage sein muß. Das zu testende Harz wird also geschmolzen und bildet in dem zylindrischen Gefäß eine geschmolzene Harzschicht. Durch das Schmelzen des Harzes kommt das dünne Rohr mit dem Boden des zylindrischen Gefäßes in Kontakt, und gleichzeitig fließt geschmolzenes Harz in das dünne Rohr ein. Das geschmolzene Harz bildet nicht nur einen Meniskus in dem dünnen Rohr, sondern es tritt auch das Phänomen des sogenannten "Kriechens" auf, nämlich, daß das Harz an der Oberfläche der Innenwand des dünnen Rohrs hochsteigt. An der Geschwindigkeit dieses "Kriechens" läßt sich der Grad der Anziehung des Harzes durch die polare Oberfläche, z.B. Glas, erkennen. 25 Minuten nach Beginn des Erhitzens in dem thermostatischen Raum wird die Höhe H (cm) von der oberen Kante des "gekrochenen" Harzes bis zum Boden des zylindrischen Gefäßes gemessen, und der Schicht-Parameter H (g/cm^2) wird vorzugsweise bestimmt, indem diese Höhe mit der Dichte ρ (g/cm^3) des geschmolzenen Harzes multipliziert wird, also: H (g/cm^2) = H (cm) \times ρ (g/cm^3).

Die Meßtemperatur für den Schicht-Parameter wird vorzugsweise auf eine Temperatur unmittelbar oberhalb der maximalen Schmelztemperatur der Harzkomponenten festgesetzt. Falls das Messen des Schicht-Parameters des Harzes bei einem kontinuierlichen Erhitzen von 25 Minuten Dauer schwierig ist, da das Harz durch eine solche Behandlung zersetzt oder hart wird, wird der Schicht-

Parameter des Harzes bei zwei oder mehreren Punkten gemessen, und zwar in einem Temperaturbereich zwischen kurz über dem Schmelzpunkt des Harzes und einer höheren Temperatur, bei welcher solche Schwierigkeiten nicht auftreten. Der Schicht-Parameter für die vorbestimmte Temperatur kann von solchen Messungen durch Extrapolieren erhalten werden. Vorausgesetzt, daß beim Ansteigen die Oberkante des "kriechenden" Harzes gleichmäßig verläuft, besteht eine weitere Möglichkeit darin, die Erhitzungszeit von 25 Minuten zu verkürzen und dann das Ergebnis auf einen Wert für 25 Minuten umzurechnen, was in der Praxis meistens ausreichend ist.

Erfindungsgemäß sollte das Harz, welches die unterste Schicht bildet, einen wesentlich größeren Schicht-Parameter als das hitzehärtbare Harz, welches die oberste Schicht bildet, aufweisen. Das Verhältnis des ersteren zu dem letzteren Parameter beträgt vorzugsweise wenigstens etwa 1,3, insbesondere wenigstens etwa 1,5. Falls dieses Verhältnis unter 1,3 liegt, werden die Harzkomponenten nicht vollständig voneinander getrennt, und man erhält einen Überzug mit unvollständig getrennten Schichten.

Wenn zwei oder mehr Harzmaterialien zur Bildung der unteren Schichten verwendet werden, muß die Kombination dieser Materialien nicht immer den oben aufgeführten Bedingungen entsprechen, solange diese Materialien den Bedingungen in Bezug auf das Harzmaterial A, welches die oberste Schicht bildet, genügen. Was das Verhältnis der einzelnen Harzmaterialien, welche die unteren Schichten bilden, zueinander betrifft, so sollten sie miteinander unverträglich oder nur gering verträglich sein, und es genügt, wenn sie eine der Bedingungen hinsichtlich Oberflächenspannung und Schicht-Parameter erfüllen, um ohne Schwierigkeiten Mehrschichten-Überzüge, die aus wenigstens drei Schichten bestehen, zu erhalten.

Die zur Bildung der unteren Schichten vorgesehenen Harzmaterialien können das gewünschte Vernetzungsmittel sowie ein Pigment und andere Zusatzmittel enthalten, wobei diese Zusatzmittel entweder darin dispergiert oder in geschmolzenem Zustand

des Harzes gemischt werden können. .

Alle Harzkomponenten sollten eine Teilchengröße haben, die für das vorgesehene Pulverbeschichtungsverfahren, wie elektrostatisches Beschichten, Fließbett-Beschichten usw., geeignet ist. Für die Bildung von Mehrschichten-Überzügen ist es nicht unbedingt erforderlich, eine Zusammensetzung mit einer genau abgestimmten Teilchengrößenverteilung zu verwenden; zweckmäßigerweise beträgt die Teilchengröße der Beschichtungszusammensetzung jedoch bis etwa 300 Mikron, vorzugsweise bis etwa 100 Mikron. Außerdem ist es so, daß - wenn die Teilchengröße der Harzkomponenten mit dem höchsten Schicht-Parameter relativ klein ist - die Bildung von Mehrschichten-Überzügen, insbesondere die Trennung der Komponenten in den unteren Schichten, beschleunigt wird, da der Schicht-Parameter von der Leichtigkeit des Schmelzens abhängt. Der Anteil eines jeden feinteiligen Harzmaterials, das beim Abtrennen während des Schmelzens eine eigene Schicht bilden soll, sollte wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, betragen. Wenn eine Komponente in einer Menge von weniger als etwa 10 Gew.-% verwendet wird, kann sie nicht in der Lage sein, eine vollständig getrennte Schicht zu bilden.

Die Verteilung der Harzkomponenten in den Schichten des erfindungsgemäßen Mehrschichten-Überzugs kann durch verschiedene Methoden überprüft werden. Wenn beispielsweise jede Harzkomponente mit Farbpigmenten verschieden gefärbt wird, kann die Schichtenbildung nachgeprüft werden, indem man einen Querschnitt des gehärteten Überzugs betrachtet oder den Überzugsfilm abschleift und die Veränderung der Farbe beobachtet. Wenn es nicht möglich ist, die Schichtenstruktur durch Verwendung verschiedener Farben nachzuprüfen, können die verschiedenen Schichten auch durch Abschleifen des Überzugs und durch Analysieren der Zusammensetzung der erhaltenen Fragmente mit Hilfe von Infrarotabsorptionsspektroskopie oder durch Untersuchen des Infrarotreflektionsspektrums der freigelegten, abgeschliffenen Fläche festgestellt werden.

Erfindungsgemäß kann ein Mehrschichten-Überzug, der aus mehreren Schichten zusammengesetzt ist, mit großer Leichtigkeit mit einem einzigen Auftragen gebildet werden, wobei jede Schicht spezifische Eigenschaften, wie Witterungsbeständigkeit oder Haftfähigkeit, besitzt, die für den vorgesehenen Verwendungszweck erwünscht sind. Die vorliegende Erfindung ermöglicht also ein wirksames Beschichten, wobei die erhaltenen Mehrschichten-Überzüge frei von den bisher aufgetretenen Nachteilen sind.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Die darin genannten Teile und Prozente sind alle auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

100 Teile eines Acrylharzes ($T_g = 60,5^\circ\text{C}$, $a = 30$, $b = 5$, Zahlendurchschnitts- Molekulargewicht: etwa 2000), das durch Mischpolymerisieren von 20 % Styrol, 10 % Methylacrylat, 45 % Isobutylmethacrylat, 5 % 2-Äthylhexylmethacrylat und 20 % Glycidylmethacrylat hergestellt worden war, 16 Teile Decandicarbonsäure und 20 Teile Titandioxyd (Rutil-Typ) werden miteinander gemischt und pulverisiert. Die Mischung wird dann in einer heißen Walzenmühle behandelt, um eine einheitliche Dispersion zu erhalten, welche dann pulverisiert und mit einem 200-mesh-Sieb gesiebt wird, um die Komponente I zu erhalten.

Anschließend werden 100 Teile Epikote 1004 (Handelsname eines von der Shell Chemical Co., Ltd. hergestellten Epoxyharzes), 20 Teile rotes Eisenoxyd und 5,5 Teile Dihydrazid adipat miteinander gemischt. Die Mischung wird dann in der gleichen Weise wie oben behandelt, und man erhält die Komponente II.

Die Komponenten I und II haben die nachfolgend aufgeführten Affinitätsparameter p , Oberflächenspannung r (Dyn/cm) und Schicht-Parameter h (g/cm^2):

<u>Komponente</u>	<u>p</u>	<u>r</u>	<u>h</u>
I	0,25	32,4	0,26
II		35,3	0,38

Die Komponenten I und II werden miteinander im Gewichtsverhältnis von 40:60 gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten. Die Zusammensetzung wird elektrostatisch auf Platten aus Flußstahl von 0,5 mm Dicke, die mit Zinkphosphat behandelt worden sind, aufgetragen, und die beschichteten Platten werden 30 Minuten lang auf 175°C erhitzt, um auf den Platten einen gehärteten Überzug von etwa 90 µm Dicke zu erhalten. Der Überzug wird nach und nach von oben bis zum Substrat abgeschliffen, um eine Veränderung in der Farbe festzustellen. Der Überzug wird außerdem auch durch Infrarotspektroskopie-Analyse untersucht. Es wird gefunden, daß sich der Überzug aus einer unteren Schicht aus Epoxyharz und einer oberen Schicht aus Acrylharz zusammensetzt.

Die Zusammensetzung verändert sich nicht, wenn man sie einen Monat lang bei 35°C in einem Behälter stehenläßt; sie besitzt also eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit, während der Erichsen-Wert 4,5 mm beträgt. Diese Eigenschaften sind wesentlich besser als bei den bisher bekannten Zusammensetzungen.

Bemerkung: Erichsen-Test

Die beschichtete Platte wird in eine Kammer mit konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit gegeben, worin die Temperatur 20°C und die Luftfeuchtigkeit 75 % beträgt, und 1 Stunde lang daringelassen. Danach wird die Platte mit der beschichteten Seite nach außen in die Erichsen-Testvorrichtung gegeben. Ein Stempel von 10 mm Radius wurde in vorbestimmten Abständen mit einer möglichst gleichbleibenden Geschwindigkeit von etwa 0,1 mm/Sek. gegen die Rückseite der Platte gestoßen. Der ausgebeulte Teil der Platte wurde unmittelbar nach dem Stoß mit dem bloßen Auge auf Risse und Abschälen untersucht,

um die maximale Länge der Stempelschläge (in mm) zu bestimmen, bei welcher keine Veränderungen an der Beschichtung auftreten.

Beispiel 2

100 Teile eines Acrylharzes ($T_g = 69,1^{\circ}\text{C}$, $a = 35$, $b = 0$, Zahlendurchschnitts - Molekulargewicht: etwa 12.000), das durch Mischpolymerisieren von 20 % Styrol, 15 % Methylmethacrylat, 45 % Isobutylmethacrylat und 20 % Hydroxyäthylmethacrylat hergestellt worden ist, 24 Teile modifiziertes Hexamethylolmelamin (Grad Nr. px-3000, hergestellt von Sanwa Chemical Co., Ltd., Japan), 10 Teile Titandioxyd (Rutil-Typ) und 2 Teile "Phthalocyanine Blue" (Produkt von Sumito Chemical Co., Ltd., Japan) werden miteinander gemischt und pulverisiert. Die Mischung wird nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 behandelt, und man erhält die Komponente I.

Anschließend werden 70 Teile Epikote 1004, 30 Teile Epikote 1007 (Handelsname eines Epoxyharzes der Shell Chemical Co., Ltd.), 20 Teile Titandioxyd (Rutil-Typ) und 5 Teile modifiziertes Dicyandiamid (Grad Nr. HT-2844, Produkt von Ciba-Geigy) miteinander gemischt. Die Mischung wird wie oben beschrieben behandelt, und man erhält die Komponente II.

Die Komponenten I und II weisen die nachstehend aufgeführten Werte hinsichtlich Affinitätsparameter p , Oberflächenspannung r (Dyn/cm) und Schicht-Parameter h auf:

<u>Komponente</u>	<u>p</u>	<u>r</u>	<u>h</u>
I	0,31	32,6	0,23
II		36,1	0,42

Die Komponenten I und II werden im Verhältnis 50:50 miteinander gemischt; um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten. Die Zusammensetzung wird dann elektrostatisch auf die gleichen Platten aus Flußstahl wie in Beispiel 1 aufgetragen, und die beschichteten Platten werden 30 Minuten lang auf 180°C erhitzt, um auf den Platten einen gehärteten Überzug von etwa 115 µm Dicke zu erhalten. Der Überzug wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 untersucht, und es wird gefunden, daß er aus mehreren Schichten zusammengesetzt ist.

Die Zusammensetzung verändert sich nicht, wenn man sie einen Monat lang bei 38°C in einem Behälter stehenläßt; sie besitzt also eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit, und der Erichsen-Wert beträgt 5,0 mm.

Beispiel 3

100 Teile eines Acrylharzes ($T_g = 57,8^\circ\text{C}$, $a = 7$, $b = 3$, Zahlen-durchschnitts-Molekulargewicht: etwa 9500), das durch Mischpolymerisieren von 3 % Acrylamid, 4 % α -Methylstyrol, 70 % Isobutylmethacrylat, 3 % Methylacrylat und 20 % Hydroxyäthylmethacrylat hergestellt worden ist, und 23 Teile eines Härtungsmittels des modifizierten Hexamethylolmelamin-Typs (Grad Nr. PX-2000, Produkt von Sanwa Chemical Co., Ltd.) werden miteinander gemischt und pulverisiert. Die Mischung wird weiter in einer heißen Walzmühle behandelt, um eine einheitliche Dispersion zu erhalten, die dann pulverisiert und mit einem 200-mesh-Sieb gesiebt wird, um die Komponente I zu erhalten.

Anschließend wird die Komponente II aus 100 Teilen eines Polyesters (durchschnittliches Molekulargewicht: etwa 6000), 25 Teilen des gleichen Härtungsmittels (PX-2000) wie oben, 30 Teilen Titandioxyd (Rutil-Typ) und 5 Teilen "Phthalocyanine Green" (Produkt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan) zubereitet, wobei der Polyester aus 51,9 % Dimethylterephthalat, 11,1 % Isophthalsäure, 33,8 % Neopentylglykol und 3,2 % Glycerin

besteht und auf die übliche Weise durch Kondensationspolymerisation hergestellt worden ist.

Die Komponenten I und II haben die nachstehend aufgeführten Werte hinsichtlich Affinitätsparameter p , Oberflächenspannung r (Dyn/cm) und Schicht-Parameter h (g/cm^2):

<u>Komponente</u>	<u>p</u>	<u>r</u>	<u>h</u>
I	0,23	31,5	0,28
II		38,2	0,40

Die Komponenten I und II werden im Verhältnis 40:60 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten. Die Zusammensetzung wird elektrostatisch auf Platten aus Flußstahl von 0,6 mm Dicke, die mit Eisenphosphat behandelt worden sind, aufgetragen, und die beschichteten Platten werden 30 Minuten lang auf 190°C erhitzt, um einen gehärteten Überzug von etwa 120 μm Dicke auf den Platten zu erhalten. Der Überzug wird wie in Beispiel 1 untersucht, und es wird gefunden, daß er aus mehreren Schichten besteht.

Die Zusammensetzung verändert sich nicht, wenn sie einen Monat lang bei 30°C in einem Behälter steht; sie besitzt also eine hervorragende Lagerbeständigkeit, und der Erichsen-Wert beträgt 4,0 mm.

Beispiel 4

100 Teile eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 12.000), das durch ^{Misch-}polymerisieren von 9 % Methylmethacrylat, 18 % Styrol, 19 % 2-Äthylhexylacrylat, 39 % n-Butylmethacrylat und 15 % Glycidylmethacrylat hergestellt worden ist, und 12,5 Teile Decandicarbonsäure werden miteinander gemischt, und die Mischung wird auf eine maximale Teilchengröße von 74 μ

und eine durchschnittliche Teilchengröße von $45\ \mu$ pulverisiert, um die Komponente I zu erhalten. Die Komponente I hat einen Schicht-Parameter h von $0,29\ \text{g/cm}^2$ (bei 180°C) und eine Oberflächenspannung von $30,7\ \text{Dyn/cm}$ (bei 180°C).

Anschließend werden 20 Teile Epikote 1007, 80 Teile Epikote 1004, 15 Teile Trimellitsäureanhydrid und 30 Teile Titandioxyd (Rutil-Typ) miteinander gemischt, und die Mischung wird auf die gleiche Teilchengröße wie oben pulverisiert, um Komponente II zu erhalten. Die Komponente II hat einen Schicht-Parameter von $0,42\ \text{g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $34,5\ \text{Dyn/cm}$ (beide ebenfalls bei 180°C).

Die Komponenten I und II haben einen Affinitätsparameter von 0,30.

Die Komponenten I und II werden im Verhältnis 40:60 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Die Beschichtungszusammensetzung wird elektrostatisch auf Platten aus Flußstahl von $0,5\ \text{mm}$ Dicke aufgetragen, deren Oberfläche mit Zinkphosphat behandelt worden ist und die dann mit Elecron No. 9000 (Handelsname einer galvanischen Überzugszusammensetzung der Firma Kansai Paint Co., Ltd., Japan) galvanisiert worden sind. Die beschichteten Platten werden 30 Minuten lang auf 180°C erhitzt, und man erhält einen gehärteten Überzug, der aus einer weißen Epoxyharzschicht von etwa $70\ \mu$ Dicke und einer durchsichtigen Acrylharzschicht von etwa $50\ \mu$ Dicke, die sich auf der Epoxyharzschicht befindet, besteht.

ORIGINAL INSPECTED

809846/1018

In den folgenden Beispielen werden nach dem gleichen Verfahren wie oben beschichtete Platten erhalten, wobei mit den jeweils zubereiteten Pulverbeschichtungszusammensetzungen ein Überzug gebildet wird, der sich aus einer oberen Acrylharzschicht und einer unteren Schicht zusammensetzt, deren Dicken jeweils von dem Verhältnis der Komponenten zueinander abhängen.

Beispiel 5

Die Komponente I, welche die gleiche Teilchengröße wie in Beispiel 4 aufweist, wird nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 4 aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 10.000), das durch Mischpolymerisieren von 10 % Styrol, 5 % Acrylnitril, 15 % 2-Hydroxyäthylacrylat und 70 % Äthylmethacrylat erhalten worden ist, 20 Teilen eines Isocyanat-Härtungsmittels (Xylylen-diisocyanat, das mit ϵ -Caprolactum "geblockt" ist und 19 % NCO-Gruppen enthält), 5 Teilen "Phthalocyanine Blue" und 20 Teilen Titandioxyd (Rutil-Typ) hergestellt. Die Komponente I hat einen Schicht-Parameter von $0,38 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $32,5 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend werden 100 Teile Epikote 1004, 30 Teile eines Isocyanat-Härtungsmittels (eine Mischung von Xylylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat zu gleichen Gew.-Teilen, "geblockt" mit Benzylalkohol und mit einem Gehalt von 20 % NCO-Gruppen) und 30 Teile rotes Eisenoxyd miteinander gemischt und pulverisiert, um die Komponente II zu erhalten, welche einen Schicht-Parameter von $0,45 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $34,6 \text{ Dyn/cm}$ aufweist.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von 0,26 besitzen, werden im Verhältnis 40:60 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 6

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 9000), welches durch Mischpolymerisieren von 8 % Styrol, 6 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 66 % Isobutylmethacrylat und 20 % Hydroxypropylmethacrylat erhalten worden ist, und 20 Teilen eines Isocyanat-Härtungsmittels (das gleiche wie bei Komponente I in Beispiel 5) hergestellt. Die Komponente I hat einen Schicht-Parameter von $0,35 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $29,3 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend werden 100 Teile Polyester (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 8000; Säurezahl: 19,5), 30 Teile eines Isocyanat-Härtungsmittels (das gleiche wie bei Komponente II in Beispiel 5), 20 Teile Titandioxyd (Rutil-Typ) und 10 Teile gelbes Eisenoxyd (Handelsname: "Mapico Yellow" von Chitan Industries Co.) miteinander gemischt, wobei der Polyester aus 40,7 % Dimethylterephthalat, 11,6 % Isophthalsäure, 10,2 % Adipinsäure, 34,2 % Neopentylglykol und 3,3 % Glyzerin durch übliches Kondensationspolymerisieren hergestellt worden ist. Die Mischung wird pulverisiert, um die Komponente II zu erhalten, welche einen Schicht-Parameter von $0,47 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $36,3 \text{ Dyn/cm}$ aufweist.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von 0,60 besitzen, werden im Gew.-Verhältnis 35:65 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung für die Herstellung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 7

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 16.000), das durch Mischpolymerisieren von 5 % Styrol, 80 % Isobutylmethacrylat und 15 % Glycidylmethacrylat erhalten worden ist, und 12,5 Teilen Decandicarbonsäure hergestellt. Sie weist einen Schicht-Parameter von $0,32 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $27,6 \text{ Dyn/cm}$ auf.

Anschließend werden 100 Teile eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 8000), das durch Mischpolymerisieren von 25 % Styrol, 10 % Methylmethacrylat, 20 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 25 % n-Butylmethacrylat und 20 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat erhalten worden ist, 30 Teile eines geblockten Isocyanat-Härtungsmittels (Isophorondiisocyanat, "geblockt" mit ϵ -Caprolactam) und 35 Teile gelbes Titanoxyd (Produkt der Ishihara Sangyo Co., Ltd.) miteinander gemischt. Die Mischung wird pulverisiert, um die Komponente II zur Bildung einer unteren Schicht zu erhalten, welche einen Schicht-Parameter von $0,42 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $33,1 \text{ Dyn/cm}$ aufweist.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von 0,08 besitzen, werden miteinander im Verhältnis 40:60 gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 8

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 15.000), das durch Mischpolymerisieren von 2 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 80 % Isobutylmethacrylat und 18 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat erhalten worden ist, und 20 Teilen eines Isocyanat-Härtungsmittels (das gleiche wie bei Komponente I in Beispiel 5) hergestellt. Sie hat einen Schicht-Parameter von $0,31 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $28,5 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend werden 100 Teile eines Polyesters (Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 6000, Säurezahl: etwa 30), der durch übliches Kondensationsmischpolymerisieren aus 51,9 % ^{Dimethyl-}terephthalat, 11,1 % Isophthalsäure, 33,8 % Neopentylglykol und 3,2 % Glycerin erhalten worden ist, 25 Teile modifiziertes Hexamethylolmelamin (das gleiche wie in Beispiel 3), 30 Teile Titandioxyd des Rutil-Typs und 5 Teile "Phthalocyanine Green" miteinander gemischt und pulverisiert, um die Komponente II

zu erhalten, welche einen Schicht-Parameter von $0,41 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $38,2 \text{ Dyn/cm}$ aufweist.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von $0,23$ haben, werden im Verhältnis 50:50 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 9

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlen-durchschnitts-Molekulargewicht: etwa 12.000), das durch Mischpolymerisieren von 16 % Styrol, 6 % Acrylamid, 16 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 54 % Isobutylmethacrylat und 8 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat erhalten worden ist, 20 Teilen eines Härtungsmittels des Hexamethylolmelamin-Typs (px-2000) und 15 Teilen Titandioxyd hergestellt. Sie hat einen Schicht-Parameter von $0,28 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $32,2 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend wird die Komponente II aus 100 Teilen Epikote 1004, 30 Teilen "PX-2000" und 20 Teilen gelbem Eisenoxyd (Mapico Yellow) hergestellt. Sie hat einen Schicht-Parameter von $0,37 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $36,5 \text{ Dyn/cm}$.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von $0,26$ haben, werden im Gew.-Verhältnis 50:50 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 10

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahlen-durchschnitts-Molekulargewicht: etwa 9000), welches durch Mischpolymerisieren von 22 % Styrol, 18 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 42 % Isobutylmethacrylat, 16 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 2 % n-Butyl-veräthertem N-Methylolacrylamid erhalten worden ist,

und 20 Teilen eines Härtungsmittels des Hexamethylolmelamin-Typs (PX-2000) hergestellt. Sie hat einen Schicht-Parameter von $0,40 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $33,0 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend wird die Komponente II aus 100 Teilen Epikote 1002 (Handelsname eines Epoxyharzes der Shell Chemical Co., Ltd.), 4,5 Teilen Dicyandiamid und 20 Teilen Chromoxyd hergestellt. Die Komponente II hat einen Schicht-Parameter von $0,53 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $37,4 \text{ Dyn/cm}$.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von 0,15 haben, werden im Gew.-Verhältnis 40:60 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung für die Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.

Beispiel 11

Die Komponente I wird aus 100 Teilen eines Acrylharzes (Zahldurchschnitts-Molekulargewicht: etwa 14.000), welches durch Mischpolymerisieren von 14 % Styrol, 18 % 2-Äthylhexylmethacrylat, 58 % Isobutylmethacrylat, 8 % Acrylsäure und 2 % Maleinsäureanhydrid erhalten worden ist, und 10 Teilen Epikote 1001 (Handelsname eines Epoxyharzes der Shell Chemical Co., Ltd.) hergestellt. Sie hat einen Schicht-Parameter von $0,37 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $31,3 \text{ Dyn/cm}$.

Anschließend wird die Komponente II aus 100 Teilen des gleichen Polyesters, der für die Komponente II in Beispiel 6 verwendet wurde, 30 Teilen des gleichen Isocyanat-Härtungsmittels, das in Beispiel 5 für Komponente II verwendet wurde, und 30 Teilen gelbem Titandioxyd hergestellt. Die Komponente II hat einen Schicht-Parameter von $0,49 \text{ g/cm}^2$ und eine Oberflächenspannung von $37,4 \text{ Dyn/cm}$.

Die Komponenten I und II, welche einen Affinitätsparameter von 0,46 haben, werden in einem Gew.-Verhältnis von 40:60 miteinander gemischt, um eine Pulverbeschichtungszusammensetzung zur Bildung von Mehrschichten-Überzügen zu erhalten.